

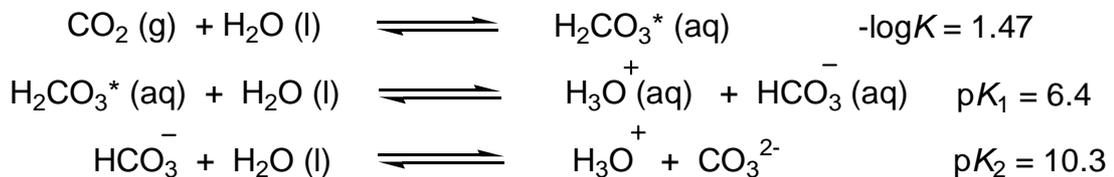
## Lösung 6

## Säure-Basen-Reaktionen

### Aufgabe 1

Wie sauer ist unser Mineralwasser?

Im System  $\text{CO}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{CO}_3^*(\text{aq})/\text{HCO}_3^-(\text{aq})/\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$  sind folgende Gleichgewichte zu berücksichtigen:



Wenn der Gleichgewichtsdruck von  $\text{CO}_2(\text{g})$  konstant ist (wie in unserem Beispiel), so führt das zu einer konstanten Konzentration von  $\text{H}_2\text{CO}_3^*(\text{aq})$ :

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{c^0} = 10^{-1.47} \quad [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = 10^{-1.47} \cdot \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^0} \cdot 1 \text{ M} = 5.08 \cdot 10^{-2} \text{ M} = 10^{-1.29} \text{ M}$$

Dieses System kann graphisch sehr schön gelöst werden.

Die Protonenherkunftsgleichung lautet:

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HO}^-]$$

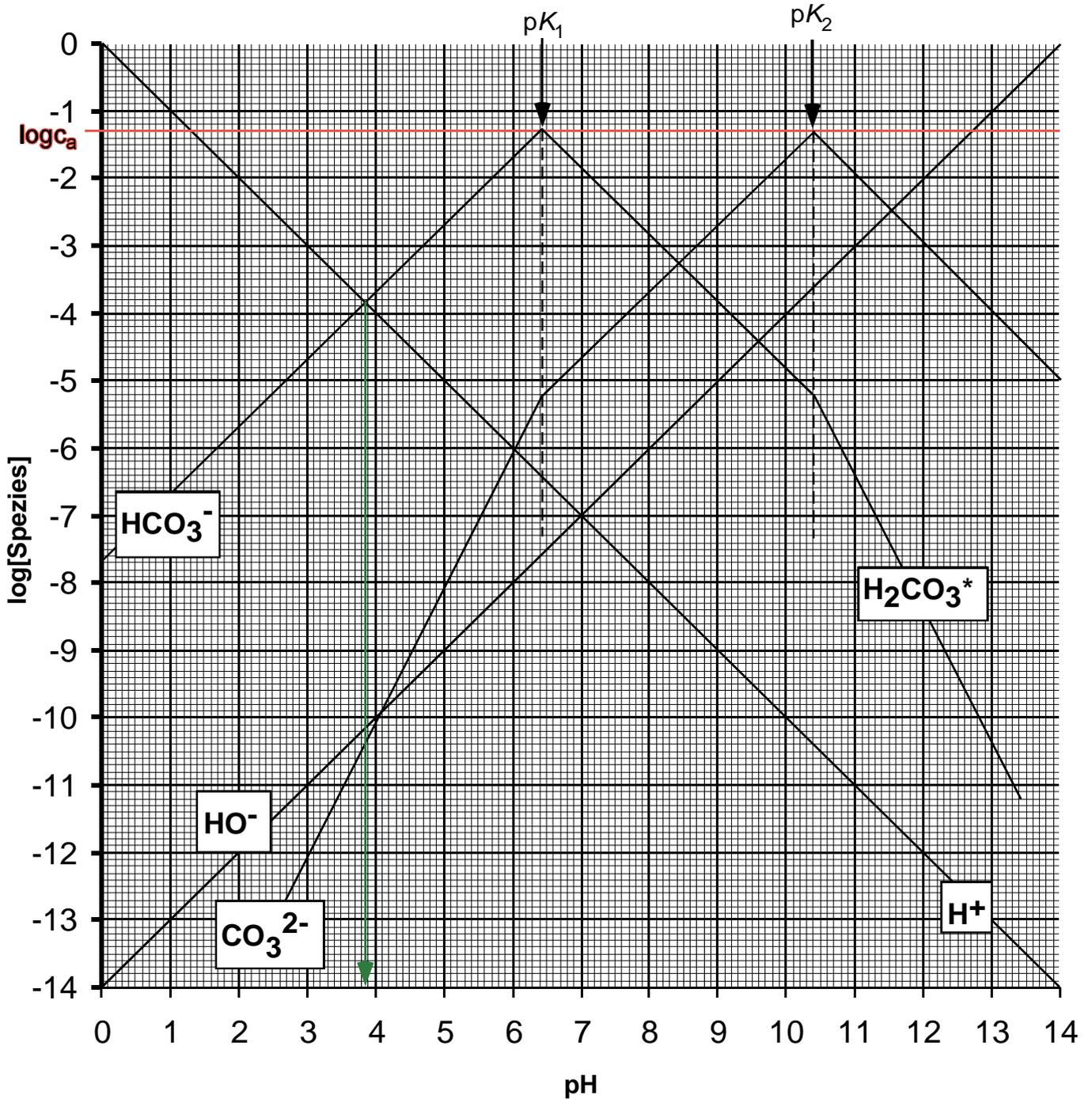
Die Inspektion der Graphik zeigt, dass am Schnittpunkt  $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-]$  die Konzentrationen von  $\text{HO}^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  so klein sind, dass sie vernachlässigt werden können.

Die vereinfachte Protonenherkunftsgleichung lautet nun:

$$[\text{H}^+] \approx [\text{HCO}_3^-]$$

Der Schnittpunkt dieser beiden Geraden ist der Gleichgewichtspunkt des Systems. Die graphische Lösung ist auf der nächsten Seite abgebildet.

## log[Spezies] vs. pH



Der pH-Wert im Gleichgewicht liegt zwischen 3.8 und 3.9.

Behandelt man  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  als einprotonige Säure, so resultiert nach Anwendung der Formel  $\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_a - \log c_a)$  ein Wert von 3.85.

## Aufgabe 2

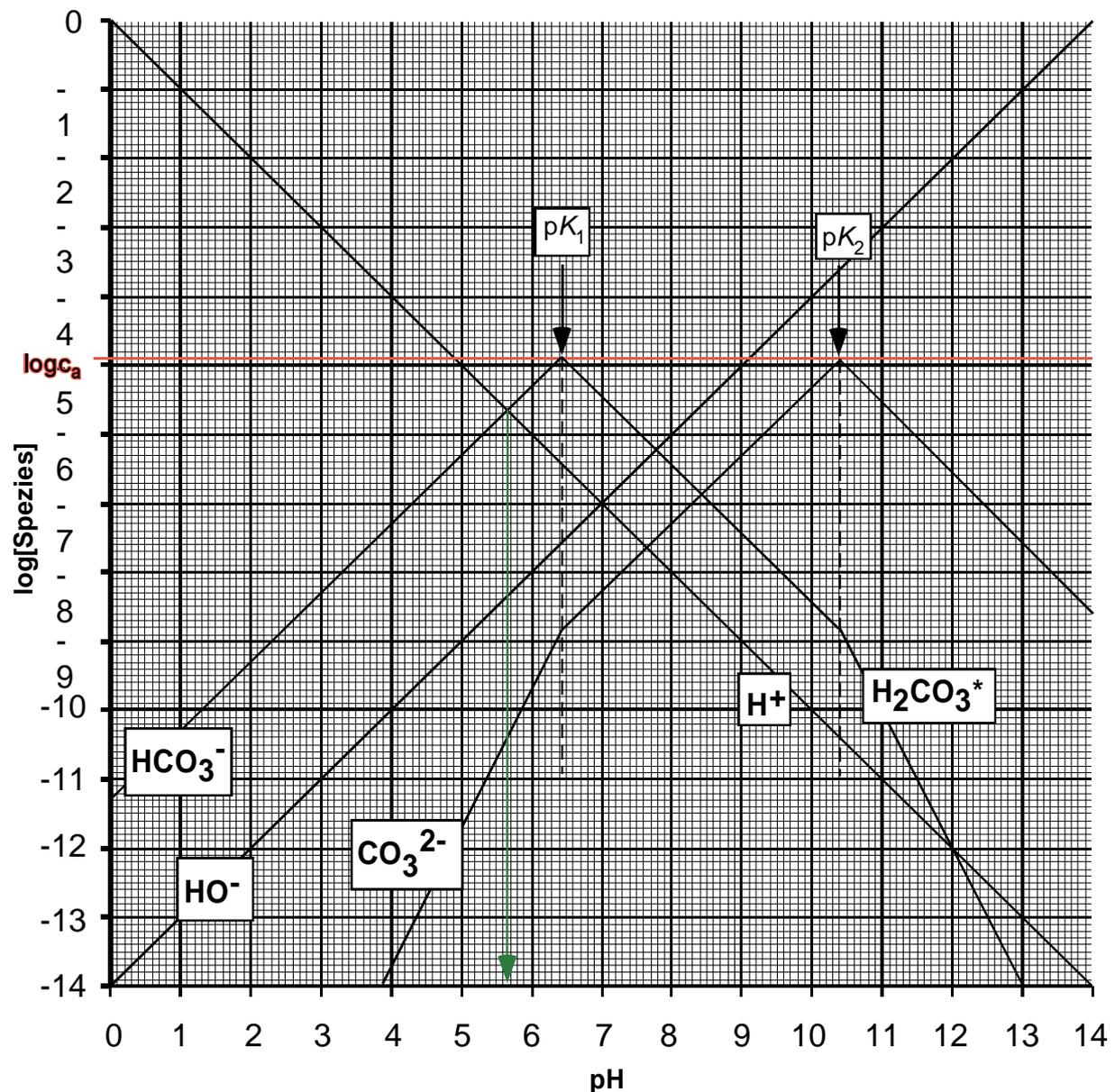
### Saurer Regen

Hier handelt es sich um das gleiche System wie in Aufgabe 1, mit dem Unterschied, dass  $c_a$  wesentlich kleiner ist. Bei einem Partialdruck des  $\text{CO}_2$  von  $3.6 \cdot 10^{-4}$  bar resultiert in der Wasserphase eine Konzentration von  $1.22 \cdot 10^{-5}$  M Kohlensäure ( $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ , vergleiche Übung 4).

Auch hier lautet die vereinfachte Protonenherkunftsgleichung:

$$[\text{H}^+] \approx [\text{HCO}_3^-]$$

**log[Spezies] vs. pH**



Die graphische Lösung sieht dann so aus:

Der  $\text{pH}$ -Wert beträgt 5.7.

Mathematisch kann man wieder  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  als einprotonige Säure behandeln und erhält nach Lösen der quadratischen Gleichung für  $[\text{H}^+]$  einen  $\text{pH}$ -Wert von 5.7.

Die Eleganz der graphischen Lösung besteht (u.a.) darin, dass man die zu vernachlässigenden Spezies auf einen Blick sieht, was in der mathematischen Behandlung nicht immer evident ist.

### Aufgabe 3

#### Puffer

Mit der Henderson-Hasselbalch-Gleichung bestimmen wir zuerst das Verhältnis von Acetat zu Essigsäure bei  $\text{pH} = 5.0$ .

$$5.0 = 4.75 + \log \frac{[\text{AcO}^-]}{[\text{HOAc}]} \quad \frac{[\text{AcO}^-]}{[\text{HOAc}]} = 1.78$$

20 g NaOAc entsprechen 0.244 mol NaOAc (Natriumacetat).

Dem Ergebnis der Henderson-Hasselbalch-Gleichung entnehmen wir:

$$n_{\text{AcO}^-} = 1.78 \cdot n_{\text{HOAc}}$$

Die Summe  $n_{\text{AcO}^-} + n_{\text{HOAc}}$  muss der total eingesetzten Stoffmenge NaOAc entsprechen.

$$n_{\text{AcO}^-} + n_{\text{HOAc}} = 0.244 \text{ mol.}$$

Aus diesen Gleichungen folgt:  $n_{\text{HOAc}} = 8.78 \cdot 10^{-2} \text{ mol} = 87.8 \text{ mmol}$ .

Da wir nur Natriumacetat zugegeben haben, müssen wir die 87.8 mmol Essigsäure durch Zugabe von Salzsäure erzeugen. Die Flasche mit Natronlauge brauchen wir nicht.

87.8 mmol HCl sind in 29.3 ml 3-molarer Salzsäure enthalten.

Ein Rezept zur Herstellung der Pufferlösung könnte nun etwa so aussehen:

- Auflösen von 20 g Natriumacetat in 100 ml Wasser.
- Zugabe von 29.3 ml Salzsäure (3 M).
- Auffüllen mit Wasser auf 200 ml Totalvolumen.

## Aufgabe 4

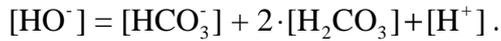
### Wäsche

210 g Soda entsprechen einer Stoffmenge von 1.98 mol.

Dies ergibt eine Konzentration von  $0.198 \text{ M} \approx 0.2 \text{ M}$ .

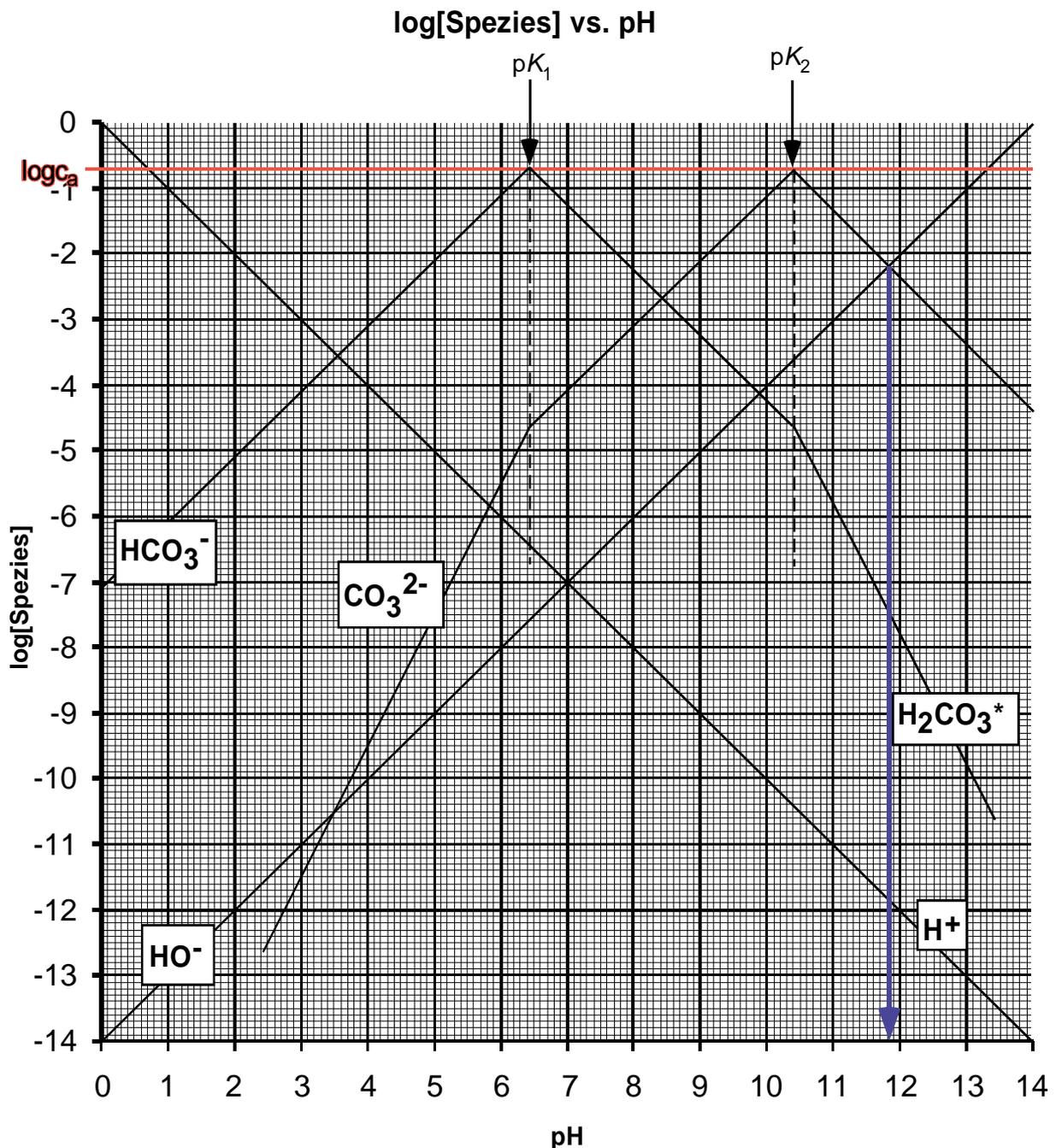
$\Rightarrow \log c_a \approx -0.7$

Bei Zugabe einer protonenfreien Base ist es oft einfacher, anstelle der Protonenherkunftsgleichung eine Hydroxidionen-Herkunftsgleichung aufzustellen. Für unseren Fall lautet sie:



Am Punkt  $[\text{HO}^-] = [\text{HCO}_3^-]$  sind jedoch sowohl  $[\text{H}^+]$  als auch  $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$  viel kleiner als  $[\text{HO}^-]$  und  $[\text{HCO}_3^-]$ . Sie können vernachlässigt werden. Die vereinfachte Gleichung lautet nun:  $[\text{HO}^-] \approx [\text{HCO}_3^-]$

Die graphische Lösung sieht so aus:



Der so bestimmte pH-Wert beträgt 11.8.

## Aufgabe 5

### Sirup

Wir zeichnen uns das übliche Diagramm  $\log[\text{Spezies}]$  vs. pH von Zitronensäure.

Wir verwenden folgende Abkürzungen:

$\text{H}_3\text{Zi}$ : Zitronensäure

$\text{H}_2\text{Zi}^-$ : Dihydrogenzitat-Anion

$\text{HZi}^{2-}$ : Hydrogenzitat-Dianion

$\text{Zi}^{3-}$ : Zitat-Trianion

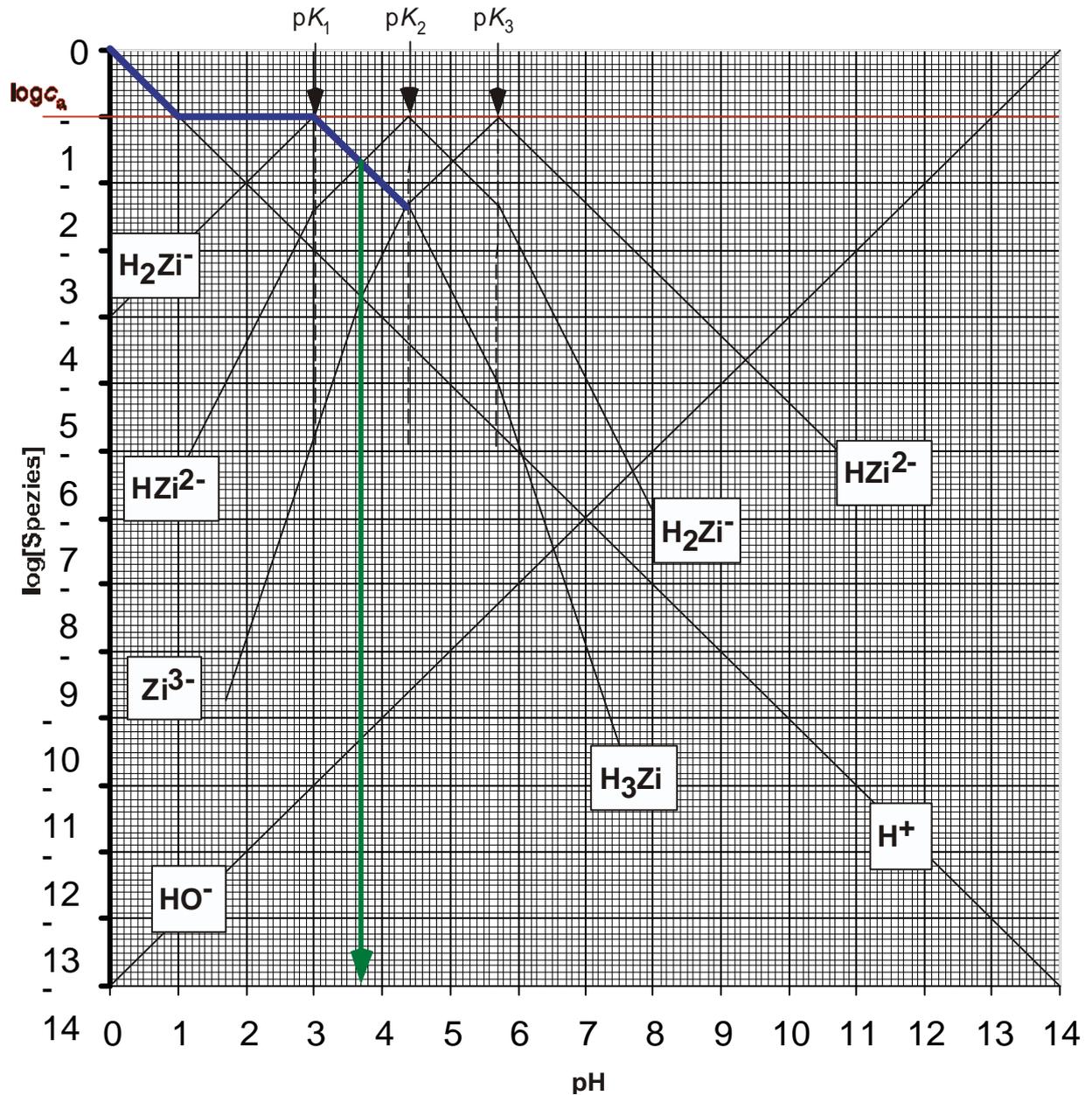
Die Protonen-Herkunftsgleichung sieht so aus:

$$[\text{H}^+] = [\text{HZi}^{2-}] + 2 \cdot [\text{Zi}^{3-}] - [\text{H}_3\text{Zi}] + [\text{HO}^-] \quad \text{oder}$$

$$[\text{H}^+] + [\text{H}_3\text{Zi}] = [\text{HZi}^{2-}] + 2 \cdot [\text{Zi}^{3-}] + [\text{HO}^-]$$

Die Summe  $[\text{H}^+] + [\text{H}_3\text{Zi}]$  ist im Diagramm stärker ausgezogen. Man kann sie – wie auch die anderen Kurven – in vereinfachter linearer Darstellung zeichnen.

## log[Spezies] vs. pH



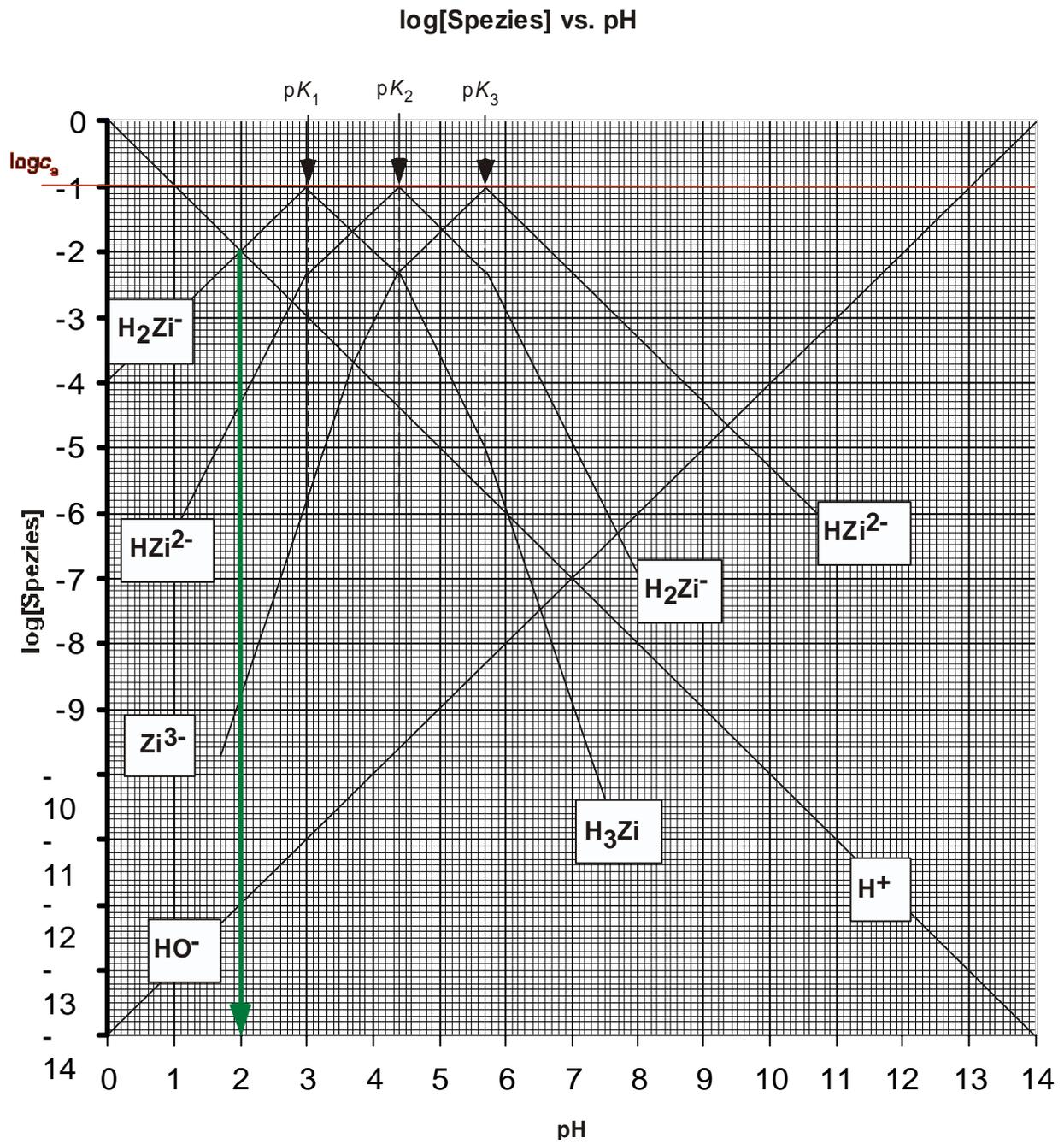
Am Punkt  $[\text{H}^+] + [\text{H}_3\text{Zi}] = [\text{HZi}^{2-}]$  sind  $[\text{Zi}^{3-}]$  und  $[\text{HO}^-]$  so klein, dass wir sie vernachlässigen können. Der Lösungspunkt ergibt so  $\text{pH} = 3.7$ .

Hätten Sie Zitronensäure anstelle von Natrium-dihydrogenzitat genommen, so sähe die Protonen-Herkunftsgleichung wie folgt aus:

$$[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{Zi}^-] + 2 \cdot [\text{HZi}^{2-}] + 3 \cdot [\text{Zi}^{3-}] + [\text{HO}^-]$$

Am Punkt  $[\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{Zi}^-]$  sind die übrigen Konzentrationen vernachlässigbar klein.

Die graphische Lösung lautet:



Der pH dieses Sirups beträgt 2.0.